

УДК 665.7.035.001

## СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ПРИБОРОВ ДЛЯ ЭКСПРЕСС-АНАЛИЗА ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА СВЕТЛЫХ НЕФТЕПРОДУКТОВ

канд. техн. наук А.В. СПИРИДОНОВ, В.В. УРВАНЦЕВ, В.Л. ГОРБУНОВ,  
Д.М. ЮРЦЕВИЧ, канд. техн. наук А.И. ВЕГЕРА

(Полоцкий государственный университет),

И.Ю. БОРИСОВ (*Instrumentation Scientique de Laboratory, Франция*)

Представлены результаты по усовершенствованию характеристик аппарата минидистилляции и расширению сферы его применения. Приведены результаты испытаний более чем на 50 нефтепродуктах различного происхождения и молекулярного состава: от нефтяных дистиллятов до продуктов с различными добавками.

Среди существующих стандартных методов анализа качества светлых нефтепродуктов основное место занимает их фракционная перегонка. Фракционный состав нефтепродуктов - это показатель, характеризующий выкипание испытуемого вещества в определенном интервале температур и связанный со многими физико-химическими свойствами [1 - 3]. Все нефтепродукты в процессе производства (ректификация, компаундирование) проходят контроль качества, включающий в себя и определение фракционного состава. Традиционно существующий контроль фракционного состава на приборах АРНС, ЛАФС, ФС и т.п. трудоемок и длителен (время анализа составляет около 1 ч), что в свою очередь резко замедляет оперативный контроль качества нефтепродуктов при их производстве и приводит к значительным потерям от брака. Эти предпосылки поставили задачу создания экспресс-методики определения фракционного состава нефтепродуктов и устройства для его осуществления, которые бы позволяли оперативно контролировать процесс на технологических установках нефтеперерабатывающих заводов (особенно важно при пусконаладочных работах на установках и нестабильном составе нефтяного сырья, так как в этот период возрастают потери от брака). Чтобы повысить рентабельность производственного цикла, необходим оперативный контроль качества дистиллятов, обеспечивающую своевременную корректировку режимов работы ректификационных колонн или реакторов (крекинга, риформинга, алкилирования и т.п.).

Прибор PMD100, созданный совместно учеными университета и специалистами французской фирмы *instrumentation Scientique de Laboratory (ISL)*, и обеспечивает возможность оперативного и точного контроля. Основным направлением совместной работы было повышение надёжности прибора и улучшение его метрологических характеристик.

В этом направлении была осуществлена *аппаратная модернизация*. Для этого на первом этапе развития был значительно улучшен дизайн прибора (рис. 1), установлено надежное измерительное оборудование на базе микропроцессорной техники [7].

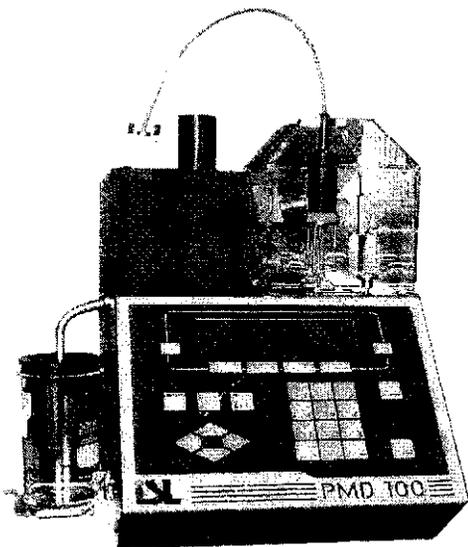


Рис. 1. Прибор минидистилляции PMD-100

Данный прибор может работать в автономном режиме, и также может быть подключен к персональному компьютеру и корпоративной компьютерной сети. Это позволяет осуществлять оперативную передачу полученных результатов потребителю. Был использован дифференциальный способ измерения температуры (одновременно паровой и жидкой фаз), что позволило получать дополнительные сведения о динамике дистилляции в процессе работы анализатора. В то же время это позволило значительно улучшить методику определения конца кипения нефтепродукта. Использование надежных электрических фильтров измерительных сигналов и высокая помехозащищенность дало возможность использовать прибор в промышленных условиях, при наличии источников электромагнитного воздействия.

Изготовление отдельных элементов (капилляра) перегонной колбы с использованием прецизионной технологии позволило снизить ошибку в определении давления паров и доли отгона. Наличие мало инерционных термопар в защищенном металлическом корпусе позволяет проводить измерение температур с минимальными статическими и динамическими погрешностями.

При «закоксовывании» поверхности термопар, возникающем при перегонке высококипящих, термолabileльных дизельных топлив и газойлей, имеется свободный доступ для их очистки без повреждения конструктивных элементов. Каплеотсекатель, установленный на термопарах, позволяет избежать попадания стекающей флегмы на чувствительный элемент термопары. Использование низковольтного нагревательного элемента позволяет обеспечить высокую эффективность теплопередачи и, кроме того, повысить безопасность при эксплуатации аппарата, избегая риска получения электротравм пользователем.

Для определения фракционного состава испытуемого нефтепродукта с помощью прибора PMD100 необходимо только три измерения: давления паров в колбе, температур кипящей жидкости и пара. Для прибора было разработано новое программное обеспечение на основе оптимизированного алгоритма. Все операции для определения контрольных точек фракционной перегонки выполняются с помощью встроенного в прибор микропроцессора, по разработанному алгоритму, который работает по следующей схеме (рис. 2) и является открытым для дальнейшей модернизации.

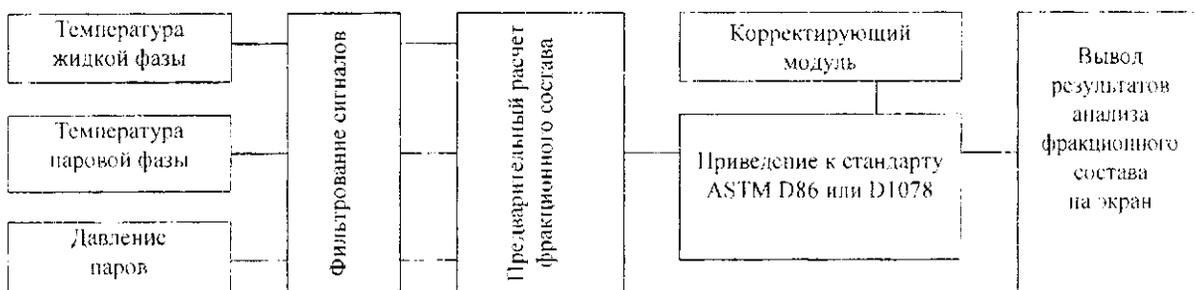


Рис. 2 Принципиальная схема работы прибора PMD 100

Для улучшения метрологических характеристик прибора PMD100 работа проводилась по нескольким направлениям:

**1. Применение высокоэффективных динамических цифровых фильтров для исходных сигналов измерения.** Применение фильтров для предварительной обработки исходных сигналов измерения необходимо для обеспечения максимальной сходимости результатов анализа. Но, с другой стороны, для повышения воспроизводимости корреляции к стандартному методу D86 необходимо обеспечить минимальные динамические искажения сигнала, вносимые фильтром для точного расчета текущих динамических характеристик продукта. Использование применявшегося прежде метода линейных фильтров (метод скользящей средней) не обеспечивало выполнение этих условий.

В результате проведенных экспериментальных и теоретических исследований оптимальным оказалось применение динамического триангулярного цифрового фильтра, который меняет степень фильтрации (полосу пропускания) в зависимости от интенсивности изменения сигнала [8 - 9]. В ходе исследовательских работ были разработаны математический аппарат и программная реализация данных фильтров для каждого из используемых в аппарате измерений.

**2. Уточнение методики построения корреляции прибора микродистилляции к методу ASTM D86.** В первых вариантах алгоритма прибора микродистилляции, методика построения корреляции предусматривала поиск статистической зависимости между данными конкретного аппарата D86 (эталонного) и конкретного аппарата микродистилляции PMD. Затем, установленная корреляционная зависимость применялась в алгоритме всех производимых аппаратов микродистилляции.

Данная методика нередко давала неудовлетворительную предсказательную силу прибора у конкретных пользователей. Причина заключалась в том, что конкретные единичные приборы D86 и PMD, которые использовались для построения корреляции, нередко не отражали статических и динамических метрологических характеристик множества стандартных приборов D86 и множества производимых приборов микродистилляции PMD.

Для устранения данного факта в публикации [10] было предложено принять меры по повышению сходимости результатов анализа приборов микродистилляции, а корреляцию к стандартному методу проводить исключительно на эталонных сертифицированных продуктах, свойства которых по методу D86 устанавливаются путем межлабораторных испытаний RR (Round Robin).

За счет уточнения допусков на изготовление измерительных элементов, оптимизации автоматики и методики калибровки каналов измерений прибора PMD100 были выработаны методики, позволяющие повысить воспроизводимость аппаратов микродистилляции между собой до такого уровня, который дает право ей пренебрегать при построении корреляции (рис. 3).

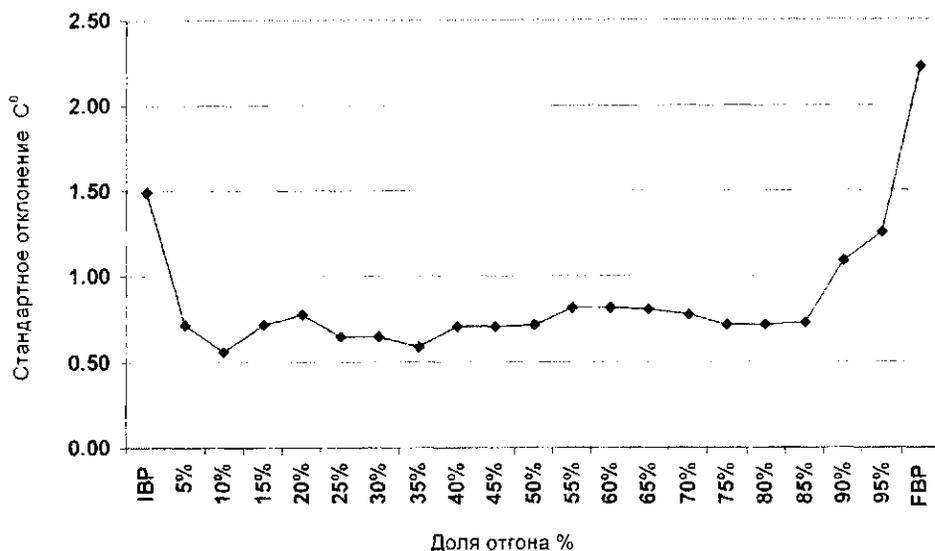


Рис. 3. Сходимость результатов PMD100 на контрольном продукте Gasoil PLC626-51. Выборка по 51-му тестируемому прибору

Однако построение корреляции исключительно с использованием эталонных продуктов RR, как это предлагалось в [10], не привело к значительному улучшению предсказательной силы прибора на всем спектре продуктов, анализируемых пользователями. Причина заключалась в том, что в большинстве случаев, эталонные RR-продукты являются простыми для анализа узкими нефтяными фракциями, не отображающими весь потенциальный спектр продуктов, которые встречаются у пользователей аппарата PMD. Набирать же статистику межлабораторных RR-испытаний по большому списку продуктов практически не представляется возможным из-за высоких материальных и административных затрат.

В результате нами была предложена нетрадиционная методика, которая основана на детальном изучении всех динамических погрешностей, имеющих место в стандартном аппарате D86, по отношению к температуре кипения продукта, измеренной малоинерционными датчиками в паровой и жидкой фазе.

Путем детального исследования статических и инерционных свойств унифицированных температурных датчиков аппаратов D86, разработана методика их моделирования при построении корреляции к стандартному методу с учетом динамики температур при проведении дистилляций нефтепродуктов различного фракционного состава.

Получены детерминированные зависимости, связывающие температуры выкипания продукта, фундаментальные физико-химические свойства продукта, изменения динамики дистилляции в ходе анализа и динамическую задержку продукта в системе конденсации при измерении доли отгона стандартным методом.

### 3. Оптимизации способа вычисления доли отгона с учетом молекулярного строения продукта,

В основе методики определения молекулярной массы испытуемого нефтепродукта лежит сравнение давлений паров с эталонными компонентами: парафиновыми и ароматическими углеводородами. После вычислений получаем следующую зависимость (рис. 4):

- верхняя линия соответствует эталонной высокопарафиновой фракции;
- нижняя линия - эталонной высокоароматической фракции;
- точечная - реальный продукт (бензол-толуол).

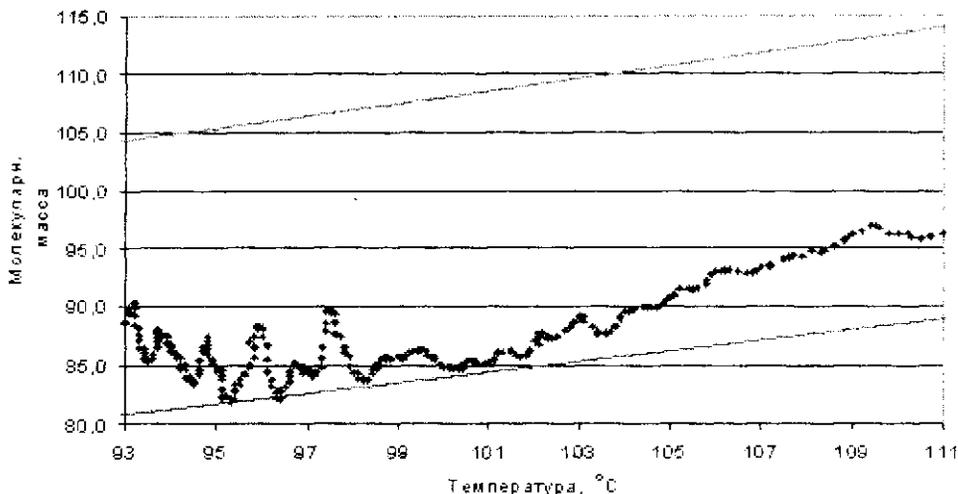


Рис. 4. Результаты расчета молекулярной массы бинарной смеси

**4. Расчет остатка невыпаренного продукта в колбе.** Одной из важных величин, используемых для оценки качества нефтепродукта, является величина остатка продукта на дне колбы по завершении дистилляции. Данная величина, к примеру, является приемочной при оценке качества авиационных керосинов, поскольку наличие тяжелых примесей в топливе недопустимо с точки зрения стандартов безопасности.

По методу D86 данная величина измеряется физически, с использованием градуированного цилиндра. Как результат, нередко имеет место определенная субъективность ее оценки в зависимости от точности следования требованиям метода по регулированию нагрева при завершении дистилляции. Это снижает сходимость и воспроизводимость значения остатка в стандартном методе.

В аппарате микро дистилляции PMD100 данная величина рассчитывается с помощью детерминированных зависимостей, исходя из ранее определенных физико-химических свойств продукта в конце дистилляции и моделируемых конструктивных особенностей аппарата D86.

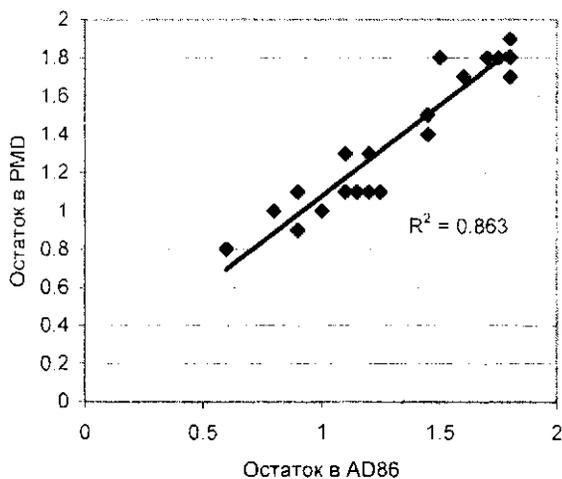


Рис. 5. Корреляция данных по остатку

В результате расчета и благодаря тому факту, что в ходе проведения анализа на приборе микродистилляции имеет место точный учет расхода паров продукта и отсутствие потерь на испарение, обеспечивается исключительно высокая сходимость величины остатка продукта, и его хорошая корреляция к усредненным значениям D86 (рис. 5).

По результатам работы проведены испытания, в которых участвовало одновременно несколько аппаратов PMD100 с улучшенными метрологическими характеристиками согласно п. 1-4. В качестве образцов испытаний использовалось более 50 продуктов различного происхождения и молекулярного состава: от нефтяных дистиллятов до коммерческих продуктов с различными добавками (ароматические соединения, спирты, кетоны) и присадками.

Максимальные отклонения по всем контрольным точкам кривой перегонки, полученные по всему спектру, продуктов превосходят требования воспроизводимости метода ASTM D86 для автоматических анализаторов, что дает абсолютную уверенность в достоверности получаемых значений.

Корреляционная погрешность аппарата PMD100 относительно референтных значений D86 имеет распределение, близкое к нормальному (рис. 6), и носит несистематический характер, что говорит об адекватности используемых расчетных зависимостей и алгоритмов при моделировании дистилляции по методу ASTM D86.

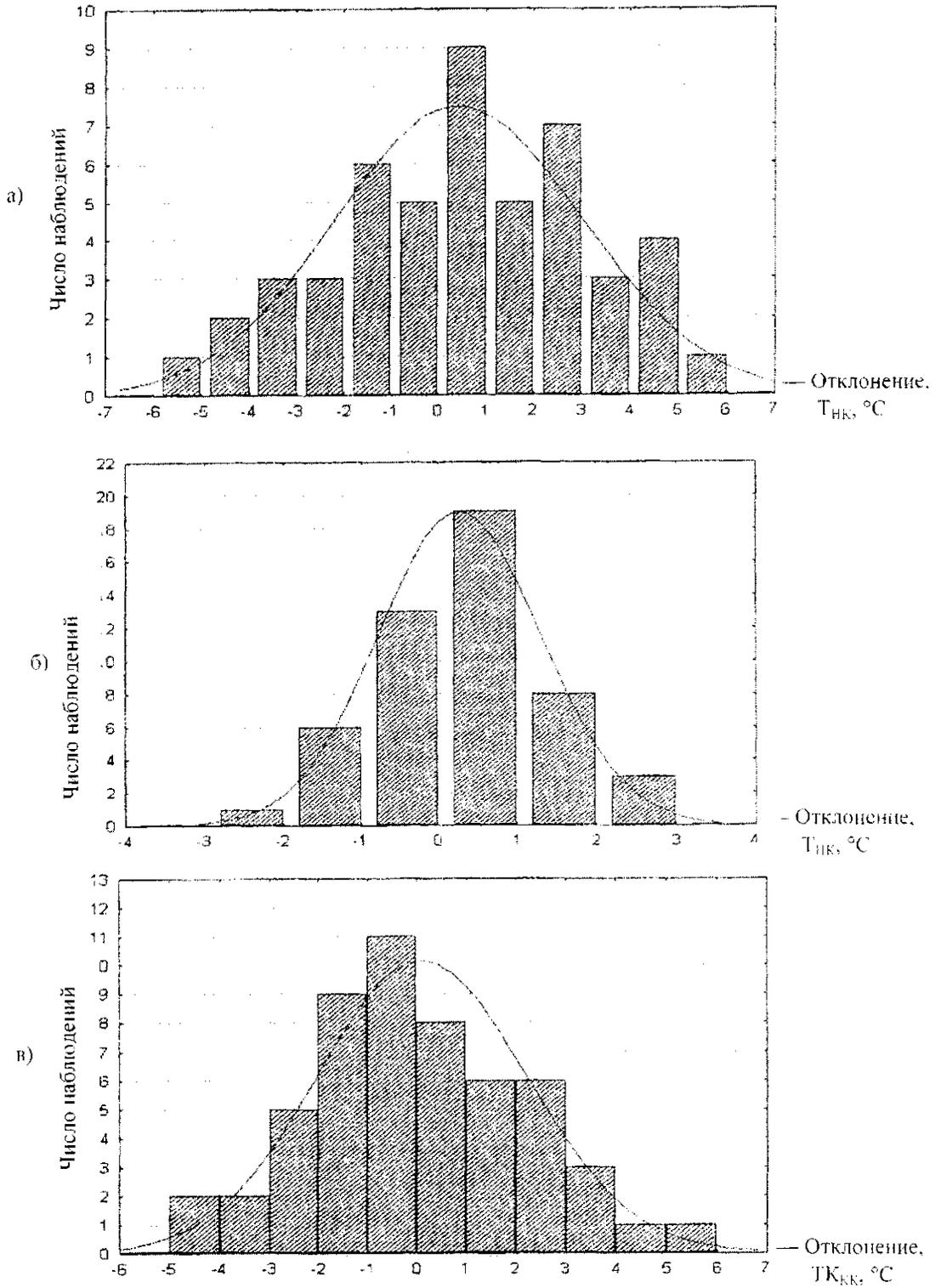


Рис. 6. Распределение погрешности аппарата PMD100 относительно референтных значений D86 на примере точек: а –  $T_{HK}$  (IBP); б – 50% ; в –  $T_{KK}$  (FBP)

**5. Расширение области применения прибора за счет реализации корреляции к методу D1078 (стандартный метод для определения пределов выкипания летучих органических жидкостей).** Благодаря более точному расчету текущих молекулярных свойств продукта появилась возможность расширить область применения прибора на продукты, имеющие нетипичное для нефтяных фракций молекулярное строение. В область применения прибора PMD по методу D1078 включены ароматические растворители, кетоны, спирты, соединения углеродов и органических кислот. В ходе проведенных испытаний PMD100 продемонстрировал высокую корреляцию к стандартному методу ASTM D1078 (рис. 7). Использовались продукты различного происхождения и молекулярного состава: гексан, гептан, изоктан, бензол, толуол, параксилон, ацетон, этанол, моноэтиленгликоль, диэтиленгликоль.

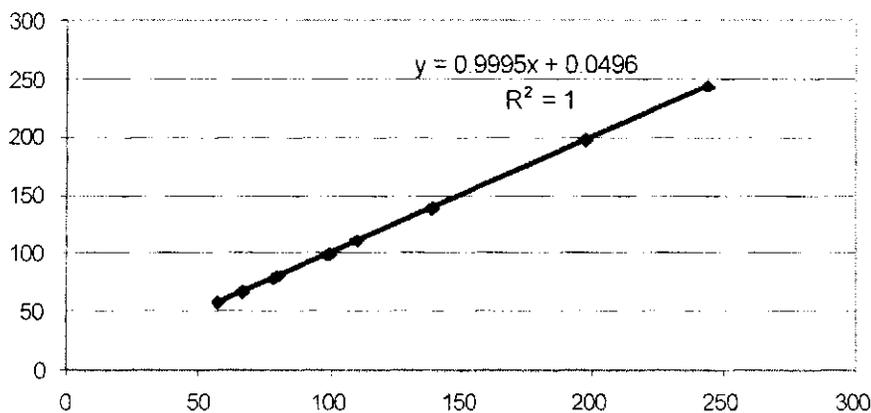


Рис. 7. Корреляция D1078 / PMD по контрольной точке выкипания 50 %

В настоящее время французской фирмой ISL налажен серийный выпуск и продажа приборов микродистилляции PMD-100, основными потребителями которых являются нефтеперерабатывающие и нефтехимические заводы, нефтебазы, таможи, подразделения министерства обороны.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Спиридонов А.В. Разработка компьютерной системы контроля качества светлых нефтепродуктов на основе моделирования и экспресс-анализа их фракционного состава: Автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.17.08 и 05.13.07.- Новополюк: ПГУ, 1998,- 16 с.
2. Расчеты основных процессов и аппаратов нефтепереработки: Справочник / Под ред. Е.Н. Судакова. - М.: Химия, 1979.- 568 с.
3. Рудин М.Г. Карманный справочник нефтепереработчика, - Л.: Химия, 1989. - 464 с.
4. Свойства фракционных разгонок к нефтепродуктов и их смесей / И. А. Лимуду, О.Н. Жаркова, П.Н. Абаев, А.В. Спиридонов // Известия вузов. Химия и химическая технология - 1995. - Т. 38, № 1 - 2. - С. 136-138.
5. Аддитивность и взаимосвязь характеристик фракционных разгонок нефтепродуктов / О.Н. Жаркова, И.А. Димуду, Г.Н. Абаев, А.В. Спиридонов // Химия и технология топлив и масел - 1995. - № 5 - С. 38 -40.
6. Пат. А19980801 (Республика Беларусь) от 26.08.98; МКИ: G01N7/14. Способ автоматического определения фракционного состава нефтепродуктов, выкипающих до 400 °С. и устройство для его осуществления / Г.Н. Абаев, А.В. Спиридонов. В.В.Урванцев и др. (Патент № 4979).
7. Пат. 0124708.9 (GB) from 21.03.02 HMI 03556 GB. Process for determining the distillation characteristics of liquid petroleum products by express mini-distillation and apparatus permitting implementation of this process / G.N. Abaev, V.V. Urvantsev, A.V. Spiridonov, etc.
8. Введение в цифровую фильтрацию / Под ред. Р. Богнера и А.М. Константинодиса: М. - Мир, 1976, - 216с.
9. Гольденберг Л.М., Матюшкин Б.Д., Поляк М.Н. Цифровая обработка сигналов. - М.: Радио и связь, 1990.-256 с.
10. Проектирование приборов для экспресс-анализа фракционного состава светлых нефтепродуктов / Г.И. Абаев, В.В. Урванцев, А.В. Спиридонов и др.//Вестник ПГУ, Серия В. - 2002. Т. 1, № 2. - С. 41- 43.